

有机化学基础

(高分子专业用)

上册

复旦大学化学系

1973.5

目 录

第一章 绪 论

§ 1-1	有机化学和有机化合物	1
§ 1-2	有机化学和高分子工业的关系	4
§ 1-3	我国有机化学工业的飞跃发展	5
§ 1-4	有机化合物的分类	7
§ 1-5	有机化合物的来源	11
	小结	13
	复习题及练习题	14

第二章 石油和烷烃

§ 2-1	石油的重要性	16
§ 2-2	我国的石油工业	18
§ 2-3	石油的组成和炼制	19
§ 2-4	烷 烃	25
§ 2-5	石油的加工	44
§ 2-6	天然气和甲烷	47
	小结	49
	复习题及练习题	51

第三章 聚氯乙烯的生产

§ 3-1	什么是聚氯乙烯	54
§ 3-2	聚氯乙烯的生产工艺流程	56
§ 3-3	目前生产工艺上存在的问题和改进的方向	65

	复习题及练习题	65
第四章	烯 炔	
§ 4-1	烯烃的涵义和命名	65
§ 4-2	烯烃的性质	64
§ 4-3	二烯烃和橡胶	92
§ 4-4	个别化合物	104
	小结	101
	复习题及练习题	111
第五章	乙 炔	
§ 5-1	乙炔的生产	114
§ 5-2	乙炔的性质	115
	小结	123
	复习题及练习题	124
第六章	芳香烃	
§ 6-1	芳香烃和芳香性	125
§ 6-2	苯的结构	126
§ 6-3	芳香烃的来源和命名	131
§ 6-4	苯及其同系物的性质	133
§ 6-5	定位效应	136
§ 6-6	个别化合物	151
	(附录一) 双取代苯的定位	137
	(附录二) 三苯(基)甲烷	141
	小结	143
	复习题及练习题	154

第七章 卤代烃

§ 7-1	卤代烃的涵义, 分类和命名	172
§ 7-2	卤代烃的制法	175
§ 7-3	卤代烃的性质	177
§ 7-4	个别化合物	194
§ 7-5	氟代烃	199
	小结	203
	复习题及练习题	206

第八章 聚甲醛的生产

§ 8-1	什么是聚甲醛	208
§ 8-2	聚甲醛的生产工艺流程	209
§ 8-3	聚甲醛生产中的两条路线斗争	218
	复习题及练习题	219

第九章 醇

§ 9-1	醇的涵义, 结构和命名	221
§ 9-2	醇的性质	223
§ 9-3	个别化合物	237
	小结	243
	复习题及练习题	245

第十章 酚

§ 10-1	概 说	248
§ 10-2	酚的化学性质	250
§ 10-3	个别化合物	259
	小结	265
	复习题及练习题	267

第一章 绪 论

目的要求：

1. 熟悉有机化合物的特性。
2. 了解有机化学和高分子工业的关系。
3. 掌握有机化合物的分类原则。

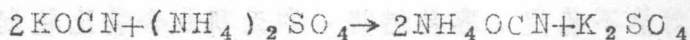
§ 1-1 有机化学和有机化合物

有机化学是一门研究有机化合物的化学。更明确一些，是一门研究碳氢化合物和他的衍生物的化学。

毛主席教导我们：“一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。这就是马克思主义的认识论，就是辩证唯物论的认识论。”

对于有机化合物的认识，人们也是经过多次由实践到认识，再由认识到实践的反复过程。最早有机化合物是指从动植物体（有机体）内所得到的物质。它的性质和从无生命矿藏中所获得的物质不同，因为动植物体中的物质和生命有密切的关系，它们往往会随着生命的死亡而腐烂变质。所以以前的科学家都认为它们是“有机”的，称之为有机化合物。但是后来发现这些化合物不一定要存在于有机体内，它们也可由人工在实验室中合成出来。因此，有机化合物的涵义就有了本质上的变化。第一个人工合成的有机化合物叫尿素，

$$\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$$
（一种含氮的化肥）。它是由氰酸钾和硫酸铵制得。

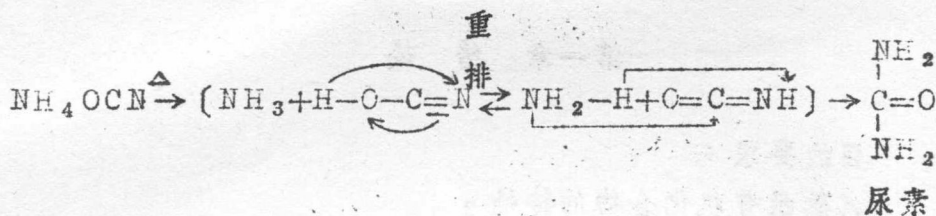


氰酸钾

硫酸铵

氰酸铵

硫酸钾



自从燃烧分析法建立起来以后，更发现有机化合物都是含有碳的。于是有机化合物的定义就被改为是“含碳的化合物”。然而含碳的化合物不全是有有机化合物，例如：一氧化碳，二氧化碳碳酸盐等等，由于它们的性质和一般的无机化合物相似，所以它们仍被放在无机化学中讨论。这一点也说明了有机化合物和无机化合物之间是没有一个绝对的界限。

虽然从十九世纪中叶起，化学家都认为有机化学是研究碳化合物的化学，但是近来有人认为这个定义还是不恰当，因为毛主席教导我们：“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊矛盾性。”有机化学所研究的对象并不是碳元素，而是高度组织的碳氢化合物和它的衍生物，所以应该将有机化学看作是一门研究碳氢化合物和它的衍生物的化学。所谓衍生物，是指一种化合物分子中的原子或原子团，直接或间接被其他原子或原子团所置取代(取)而衍生出来的产物。例如氯甲烷(CH_3Cl ，烷音完)是甲烷(CH_4)的衍生物。它是由氯取代了甲烷中的氢而衍变出来的。

有机化学之所以要成为一门独立的科学，首先是因为有机化合物的数目众多。目前已知的有机化合物就有一百多万种，而且它还在迅速地增长。相反的，无机化合物的数目只有五万多种。所以将这样众多的碳化合物归纳成一个独立的化学部门是必要的同时，有机化合物也有它一些特殊的性质，很难和无机化合物的性质合在一起叙述。

有机化合物有那些特性呢？总括起来大致有下面几个：

1. 对热不稳定，容易燃烧。和无机化合物比较起来，除了极少数的例外（如可作灭火剂的四氯化碳 CCl_4 等），有机化合物是不很稳定，容易受热分解，也很容易燃烧。大多数有机化合物

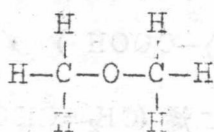
燃烧后变成气体，不留残渣，这和无机化合物不易着火，不能烧尽有所不同。故我们常用燃烧试验来区别化合物是有机的还是无机的。

2. 熔点较低。有机化合物的熔点很低，一般在 25°C 以下，只有极个别几个是超过 300°C 。

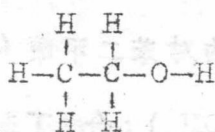
3. 大多数难溶于水而易溶于酒精，乙醚（醚音迷），丙酮（酮音同），汽油或苯（音本）等有机溶剂中。

4. 反应时速度比较慢，产率比较低，产物比较复杂。

5. 同分异构体的存在很普遍。什么是同分异构体？同分异构体是指几种具有相同分子组成而不同结构的化合物。在无机化学中，基本上一个组成的化合物只有一种结构，可是在有机化学中，一个组成的化合物可能有多种结构。这也是有机化合物这样众多的一个主要原因。例如分子式同为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的有机化合物就有二个，一个是气体，甲醚；另一个是液体，乙醇（俗称酒精，醇音纯）甲醚和乙醇称为同分异构体。



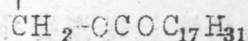
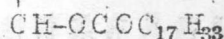
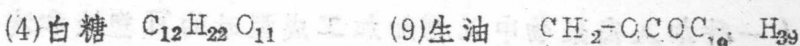
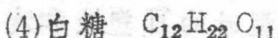
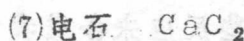
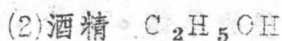
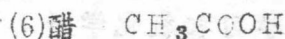
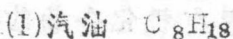
甲 醚



乙醇（酒精）

思考题：

1-1：下面那些是有机化合物？那些是无机化合物？



1-2：为什么盐放在热锅里炒没有什么变化，而白糖放在热

锅里炒它先熔化，然后被烧焦化黑？

1-3：为什么油渍不能被水洗掉而能被汽油揩去？

§ 1-2 有机化学和高分子工业的关系

有机化学和高分子工业有着密切的关系。所谓高分子，有时也称大分子，就是指分子量比较大 (> 1000) 的化合物。虽然高分子化合物也有有机和无机之分，但是无机高分子化合物的种类不多，所以平时讲高分子化合物都是指有机高分子化合物而言。例如蛋白质，橡胶，纤维等是天然有机高分子化合物；聚氯乙烯，“的确凉”（又称“涤纶”），“尼龙”，“腊纶”（腊音庆），丁苯橡胶等是合成有机高分子化合物。由于目前人工合成的高分子化合物比天然的高分子化合物多得多，因此一般高分子化合物是指合成有机高分子化合物而言。

有机化学首先是为高分子工业解决原料问题。许多合成高分子化合物的简单原料（俗称单体）是通过有机化学反应制得的。例如合成聚氯乙烯用的氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ，烯音希)；合成

“的确凉”用的对苯二甲酸 ($\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$)，乙二醇

($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)；合成丁苯橡胶用的丁二烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$)，

苯乙烯 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$)；都是由石油经过有机化学变化制得

的。随着高分子工业的发展，出现了许多新型的高分子化合物，这样就迫切要求有机化学提供更多的，具有特殊结构的单体。因此我们在学习有机化学时，首先应掌握有机化合物的变化规律，然后通过这些反应来合成我们所期望的单体。另外，在高分子工业中，许多常用的助剂，例如引发剂，分散剂，固化剂，增塑剂（一种加入高聚物中以增加加工成型时的可塑性和流动性能，并使成品具有柔韧性的物质。），防老剂（一种能延缓高分子化合物的性质逐渐交坏的物质。）等也是有机化合物。

引发剂：过氧化苯甲酰（酰音稀），偶氮异丁腈等。

分散剂：明胶，十二烷基苯磺酸钠等。

固化剂：乙二胺（胺音接），二乙烯三胺等。

增塑剂：邻苯二甲酸二辛酯（酯音旨），磷酸三甲酚酯（酚音分）等。

防老剂：N-苯基乙位萘胺（萘音奈）等。

其次，有机化学也为高分子的合成和改性提供了方法。例如烯烃的加聚（制聚烯烃），酸和醇或胺的缩聚（制聚酯或聚酰胺）就是利用有机化学中烯烃的加成反应和酸的酯化或与胺的作用。又例如普通聚氯乙烯耐热性不高（软化点 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ ），为了改进它这个性能，现在采用氯化的办法，在它分子中引进一部分氯原子成为氯化聚氯乙烯。具体的操作和有机化学中的光氯化相似。即先将聚氯乙烯放在膨润剂（氯仿或氯苯）中，然而在紫外光照射下和氯作用。氯化聚氯乙烯的耐热性较好（软化点可达 120°C 左右），可作耐高温（ 100°C ）的管件和机械部件。

总之，有机化学和高分子工业关系非常密切。因此，有机化学是高分子专业的一门基础课。毛主席教导我们：“自然科学是人们争取自由的一种武装。……人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然界得到自由”。所以我们要好好地学习有机化学，掌握这一种改造自然，争取自由的武器。

§ 1-3 我国有机化学工业的飞跃发展

在伟大领袖毛主席的领导下，我们伟大的社会主义祖国，经过了无产阶级文化大革命的战斗洗礼，无产阶级专政更加巩固，学习马列主义，毛泽东思想的群众运动进一步蓬勃展开，大大加速了人的思想革命化。在毛主席“抓革命，促生产，促工作，促战备”的伟大方针指引下，我国工农业生产更加欣欣向荣，蒸蒸日上。我国的有机化学工业也一日千里地向前发展。

“中国是世界文明发达最早的国家之一。”我们的祖先对有机物质的直接利用和简单加工有着重大的贡献，如养蚕缫丝，酿酒，造纸等有机物质的运用和制造。“可是，中国自从脱离奴隶制度进到封建制度以后，其经济、政治、文化的发展，就长期地

陷在发展迟缓的状态中。”解放前，我国长期受到帝国主义，封建主义和官僚资本主义的重重压迫和剥削，有机化学工业的基础非常薄弱，几乎可以说是没有。解放后，特别是大跃进以来，在三面红旗的光辉照耀下，我国工人阶级和革命的科技人员，遵照毛主席“打破洋框框，走中国自己工业发展道路”的教导，发扬“自力更生”的精神，使我国有机化学工业得到了飞速的发展。我国有机化学工业从无到有，从小到大，建立了基本有机合成工业，高分子化学工业，医药，染料，农药等一整套有机化学工业体系，并在许多方面赶上和超过了世界先进水平。

但是，有机化学的发展和其他工业的发展一样，也充满着尖锐、复杂的两条路线，两种思想的斗争。例如甲醇(CH_3OH)是国防工业以及塑料，纺织，农药，染料等工业必不可少的一种基本原料。过去由于走资派推行刘少奇向“资本主义国家学习，学不到就买”的修正主义路线，不搞生产，只靠进口，所以甲醇也是靠进口的。在进口中，帝、修、反对我们百般刁难，故意抬高价格，推迟交货，最后竟然完全停止对我国进口，妄图卡住我们的脖子。但是，经过无产阶级文化大革命锻炼的中国工人，天不怕，地不怕，决不向苏修、美帝以及他们的走狗屈服。我们决心沿着毛主席“独立自主，自力更生”伟大方针指引的方向，以最快的速度，最高的水平，最好的质量，把我国第一套自建的六型甲醇工程建设起来，粉碎他们的罪恶阴谋。为毛主席争光，为中国人民争气。

工程开始时，在工艺流程的设计问题上也产生过两种截然不同的意见：少数人主张照抄苏修落后的甲醇工艺，理由是那样便当省力，工艺有把握，技术好过关；多数同志反对这样做，主张闯出一条甲醇生产的先进工艺。毛主席关于“打破洋框框，走中国自己工业发展道路”的教导，统一了大家的认识：决心走自己的路，闯出甲醇新工艺，压倒苏修。工人和革命的技术人员把冲天干劲和科学精神结合起来，充分进行调查，反复进行实验，终于摸索出一条效率高，工艺简化，又符合我国特点的先进工艺流

程。这套甲醇工艺同苏修设计的同样生产能力的甲醇工程相比，占地面积只有苏修设计的八分之一，钢材节省一半，投资减少六分之五，达到了世界先进水平。

无产阶级文化大革命以极其雄伟的力量，推动着我国社会主义建设迅速发展。在有机化学工业方面，新成就不断涌现。例如我国建成了世界上第一座合成苯（ C_6H_6 ）车间；创造了世界尿素工业建设史上最高速度——二十个月建成了世界先进水平的尿素车间。可以肯定，在“九大”精神的鼓舞下，我国有机化学工业将会出现更加崭新的面貌。

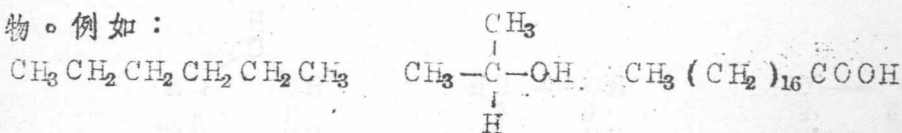
1-4 有机化合物的分类

在生产实践中我们遇到许多有机化工原料和产品，它们有的是链状的，有的是环状的；有的叫烷，有的叫烯，有的叫醇，有的叫酸……，真是五花八门，多种多样。这里恐怕有同学要问：这些“烷”，“醇”……等新字有啥意思？它们是代表有机化合物的分类。那末有机化合物是怎样分类的呢？毛主席教导我们：“任何运动形式，其内部都包含着本身特殊的矛盾。这种特殊的矛盾，就构成一事物区别于他事物的特殊的本质。”所以有机化合物的分类是根据分子的特殊结构进行的。普通有机化合物的分类有二种：一种是以它的碳架形状为基础，一种是以它所含的特殊的原子团（特性团）为基础。一般使用时往往是将二种并在一起应用。

按碳架形状分

按照碳架的不同，有机化合物可以分为下面三大类：

(1)链状化合物 这类化合物中的碳架是一个或长或短的链。它的二端是打开的，故有时也称为开链化合物。又因为在油脂里含有很多这种开链的化合物，所以这类化合物常称为脂肪族化合物。例如：



正己烷

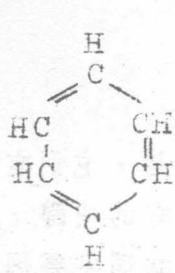
异丙醇

十八酸

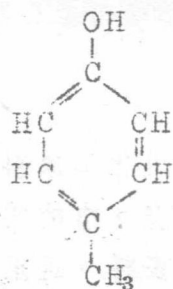
在十八酸式子中，“ $-(\text{CH}_2)_{16}-$ ”是十六个 $-\text{CH}_2-$ 连在一起的意思。为了节省地位，有机化合物的结构时常是这样缩写。

(2) 碳环化合物 这是一类含有完全由碳原子所组成的环状结构的化合物。根据碳环的结构，它又可以分为芳香族和脂环化合物二种。

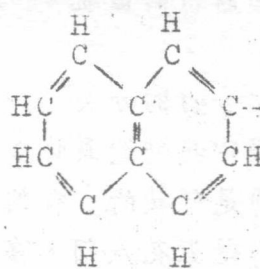
(一) 芳香族化合物 它是一类在分子结构中含有苯环的化合物。由于它的性质和脂肪族化合物不同，而且最早发现的几个化合物都带有香味，故称为芳香族化合物。例如：



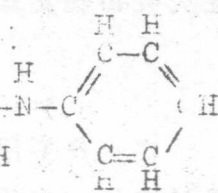
苯



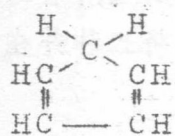
对甲苯酚



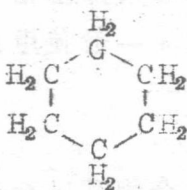
N-苯基乙位酰胺



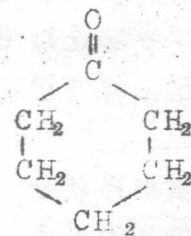
(二) 脂环化合物 它是一类不含苯环的碳环化合物。因为它们的性质和脂肪族化合物相似，所以称为脂环化合物。例如：



环戊二烯

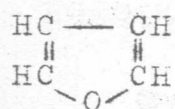


环己烷

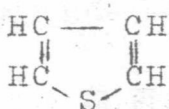


环己酮

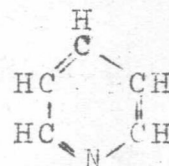
(3) 杂环化合物 这类化合物中的环，不是完全由碳原子所



呋喃



噻吩



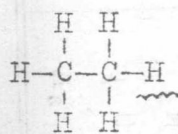
吡啶

组成，而是由碳和其他原子一起组成的，因此称为杂环化合物。其中夹杂的非碳原子称为杂原子。常见的杂原子有氧，硫，氮。

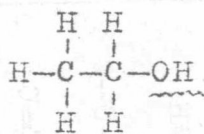
2. 按所含的特殊原子团（特性团）分

人们在长期的实践中发现：有机化合物的性质，除了和它的碳架结构有关外，时常是由分子中某些特殊的原子或原子团所决定。这些原子或原子团是有机化合物中比较活泼的地方，一旦条件具备，它们就发生化学反应。能决定化合物的特性的原子或原子团称为特性团（旧教材中称官能团或功能团）。由于含有相同特性团的有机化合物，它们的性质基本上相似，所以我们可以将它们归为一类。这样按照所含的特性团有机化合物可以分为烃（音听），卤代物，醇，酚，醚，醛（音全），酮，酸，硝基化合物，胺，酯，磺酸……等等。

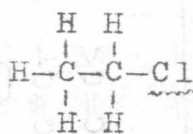
苯环一般是不把它当作特性团的，但是，它在芳香烃里具有特性团的性质，芳香烃的性质大多数是由苯环所决定。真正不含特性团的化合物是烷烃。它是由碳和氢组成，其中碳和碳的结合全都是单键（C—C）。所谓“烃”就是碳氢化合物的意思。它是一类在有机化学中常被看作是所有有机化合物的母体。各种含有特性团的化合物都是由它被取代（或置换。氢原子被特性团取代）而衍生出来的物质。所以有特性团的化合物常被称为是烃类化合物的衍生物。例如乙醇，氯乙烷是乙烷的衍生物。



乙 烷







乙 醇



氯 乙 烷

常见有机化合物的类别及其特性团

类别名称	特性团		名称	例子	子	备注
	结构					
烷	$>C=C<$	双键	CH_3-CH_3	乙烷		
烯	$-C\equiv C-$	叁键	$CH_2=CH_2$	乙烯		
炔 (音缺)	()	(苯环)	$CH\equiv CH$	乙炔		
芳	$-X$	卤素		苯		羟基和碳链相连的化合物称醇，直接和苯环相连的化合物称酚。
卤	$-OH$	羟 (音抢) 基	CH_3CH_2Cl CH_3CH_2OH	氯乙烷 乙醇		
醇	$C-O-C$	醚键		苯酚		羰基旁没有氢原子的化合物称酮 R-C(=O)-R，旁边有一个氢原子的化合物称醛， R-C(=O)-H 称为醛基。
醚	$>C=O$	羰 (音汤) 基	$CH_3CH_2OC_2H_5$	乙醚		
醛	$-COOH$	羧 (音梭) 基	CH_3CHO	乙醛		
(羧)	$-NO_2$	硝基	CH_3COCH_3	丙酮		
硝基化合物	$-NH_2$	氨基	CH_3COOH	乙酸		
胺	$-CN$	氰基	CH_3NO_2	硝基甲烷		
腈	$-SO_3H$	磺酸基	CH_3NH_2	甲胺		
磺			CH_3CN	乙腈		
酸				苯磺酸		

最后我们还要指出：化学反应不是一定只能发生在特性团上，分子的其他部位有时也会发生作用，就是比较困难一些而已。同时，在不同的分子中，特性团的性质也不是一成不变的，因为“每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着。”

思考题：

1-4： 烃类化合物的“烃”，羟基的“羟”，羰基的“羰”它们是怎样造出来的？

§ 1-5 有机化合物的来源

1. 动植物

最早有机化合物的来源是靠动植物。特别是从植物中我们可以提炼或加工得到很多有用的有机化合物，例如染料、药物、油脂、香料、橡胶等。可是随着有机化学的进展，很多有机化合物可以通过合成的方法制造出来。而且某些性能方面它们要比自然界生成的还要好。从这一点来看，我们已逐渐地摆脱依靠自然界的恩赐，由必然王国向自由王国一步步地发展。

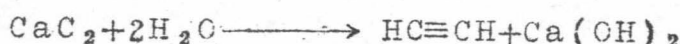
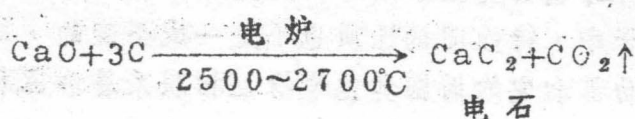
但是，如今还有许多动植物仍然是工业上某些有机化合物的代重要来源。例如上面所讲的分散剂明胶，就是由动物的皮或骨经熬煮而成。此外不适于食用而含有淀粉的野生植物可以用来制造酒精。甘蔗渣或其他用处不大的植物纤维可以用来制造人造丝和人造棉。玉米心等可以制造糠醛。猪、羊、牛等内脏可以提取各种激素。在一定条件下，这些生产仍有巨大的经济价值。因此，我们仍不应忽视数量庞大的农副产品作为有机工业原料的重要性。合理地综合利用农副产品，对促进我国的有机化学工业的生产将起很大的作用。

2. 煤

煤是有机化合物的重要来源之一。煤的高温干馏（焦化）产物煤焦油，焦炭等都是有机合成中的重要原料。煤焦油是芳香族有机化合物的主要来源之一。

焦炭可以制成电石（ CaC_2 ，碳化钙）。由电石可以制得乙

炔，乙炔在现代有机合成中占着很重要的地位。



乙炔

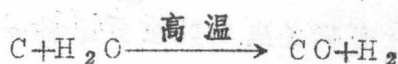
过去电石是用开放式电石炉进行生产的，产量低，损耗大，劳动强度高，不能适应国民经济发展的需要。在无产阶级文化大革命中，工人同志遵照毛主席“多快好省地建设社会主义”的教导，只用了半年时间，就解决了帝、修、反无法解决的技术难题，搞

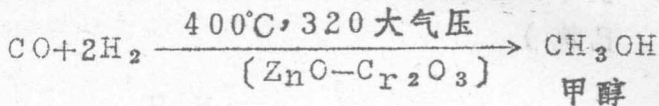
煤焦油的组成

馏份	馏出温度 (°C)	含量 (%)	主要成分
轻油	<170°	1	苯，甲苯，二甲
酚油	170~200	2	苯酚，甲酚
萘油	200~240	12	萘，甲基萘
洗油	240~270	5	联苯，甲基萘
葱油	270~400	20	葱(音恩)
沥青	残渣	60	

出了中国式的密闭炉。这种密闭炉比开放式电石炉产量高，质量好，损耗低，并可生产出特级电石，使生产大幅度提高。

焦炭在高温下和水蒸汽作用更可制成水煤气(CO+H₂)。水煤气是合成甲醇等的原料气。





讲到煤，我国是世界上藏煤量最丰富的国家之一。我国的煤田分布很广，几乎全国各地都有。以前认为“江南无煤”，在无产阶级文化大革命中，广大地质人员在毛主席的《实践论》指导下，先后在广东，江西，浙江等地发现了煤矿，蕴藏量也很多，从此改变了我国北煤南运的状况。

3. 石油

石油是现在合成有机化合物最重要的原料。近20多年来，随着石油工业的进展，以石油为原料的有机合成工业正在飞速发展，形成了所谓石油化学工业（简称石油化工）。石油本身主要是一个烷烃的混合物。经过加工后，也可以得到烯烃，炔烃和芳香烃，因此由它可以制取各式各样的有机化合物。

关于石油的炼制和加工将要在下一章中详细介绍。

小结

1. 有机化学——是一门研究碳氢化合物和它的衍生物的化学。

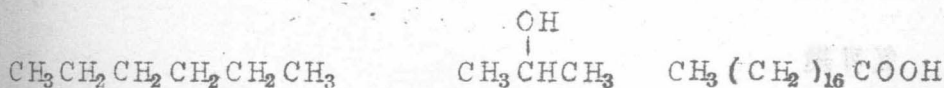
2. 有机化合物的特性：

- (1) 对热不稳定，容易燃烧（ CCl_4 除外）
- (2) 熔点较低
- (3) 大多数难溶于水而易溶于有机溶剂
- (4) 反应时速度比较慢，产率比较低，产物比较复杂。
- (5) 同分异构体的存在很普遍。

3. 有机化合物的分类

(1) 按碳架形状分

一 链状化合物



正己烷

异丙醇

十八酸